

---

# 铈催化的芳烃可调控的间位和对位选择性硼化反应

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/18711.html>

**本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！**

近日，南京大学的梁勇教授团队以DFT计算为指导，设计合成了含邻菲罗啉骨架和联吡啶骨架的两大类配体，通过底物与配体之间的氢键识别导向作用，成功实现了铈催化的芳烃可调控的间位和对位选择性硼化反应。2022年5月23日，该研究以Computationally designed ligands enable tunable borylation of remote C – H bonds in arenes为题，发表在Chem期刊上。

芳烃的区域选择性官能化，即直接在芳烃的指定位置上引入官能团是合成多取代芳烃的最直接高效的方法。其中，间位和对位C-H键距离导向基较远且反应活性相近，导致它们的选择性官能化反应更具有挑战性。模板导向策略通过共价键在底物上引入合适的导向臂，实现了芳烃的间或对位选择性C-H官能化反应。近年来，基于配体与底物之间非共价相互作用的导向策略得到广泛关注，它们只需催化量的配体就可以经济、高效地实现特定底物选择性的远程官能化反应。但是，如何更精确地设计配体，甚至通过配体调控对同一底物实现多种区域选择性的官能化反应，是非共价作用导向策略面临的重大挑战之一。

近日，南京大学的梁勇教授团队以DFT计算为指导，设计合成了含邻菲罗啉骨架和联吡啶骨架的两大类配体，通过底物与配体之间的氢键识别导向作用，成功实现了铈催化的芳烃可调控的间位和对位选择性硼化反应。该反应具有广泛的底物范围和良好的官能团兼容性，再结合多转化导向基（MTDG，multi-transformable directing groups）和新形成C-B键的丰富化学，可以从多维度进行后期官能团化从而快速高效地扩展了多取代芳烃的化学空间。

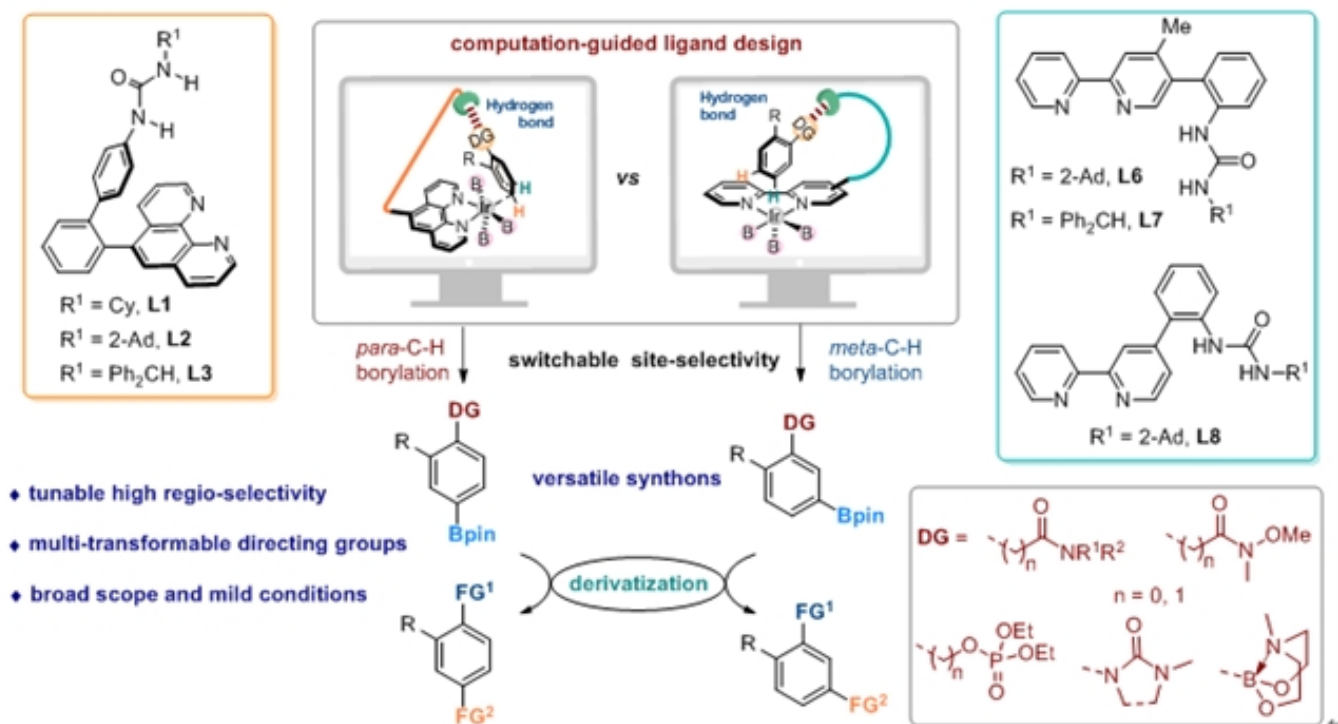


图1：理论计算设计的配体调控的对位和间位选择性硼化反应

在这项研究中，作者以2,2-联吡啶为配体和N,N-二甲基苯甲酰胺为模型化合物，研究了其对位C-H硼化反应的过渡态，并基于其空间距离、角度等几何参数，精准设计了联苯-邻菲罗啉骨架的对位选择性配体。作者又研究了C-H硼化反应中先前报道的间位选择性配体，发现非导向途径是制约反应选择性的关键因素。作者通过理论与实验相结合的方法，对该配体进行了一系列优化，针对性地消除了非导向途径的影响，显著地提升了反应的间位选择性和底物适用范围。

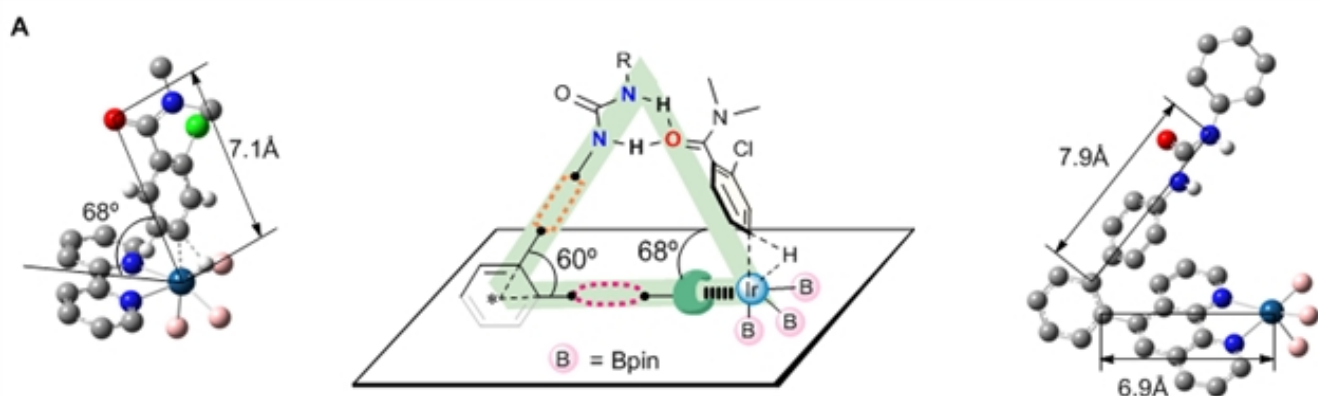


图2：理论计算指导的对位选择性配体设计

使用设计的含邻菲罗啉骨架和联吡啶骨架的两大类配体，苯甲酸和苯乙酸衍生物（N,N-二烷基酰胺和Weinreb酰胺）、苯胺和苯酚衍生物以及苯醇衍生物等，都可以实现可调控的区域选择性硼化反应，得到高达98:2的间位和对位选择性。此外，作者还首次发现富电子硼酸酯也可作为该

反应合适的氢键受体，发生高选择性的间位和对位C-H硼化反应，得到一系列1,3-和1,4-芳基二硼酸酯化合物。该反应也能进行克级规模的合成，且铱催化剂用量可降低至千分之一。硼化产物中的Bpin基团和MTDGs都可以进行多样性的后续转化，从而高效地实现多取代芳烃的合成。

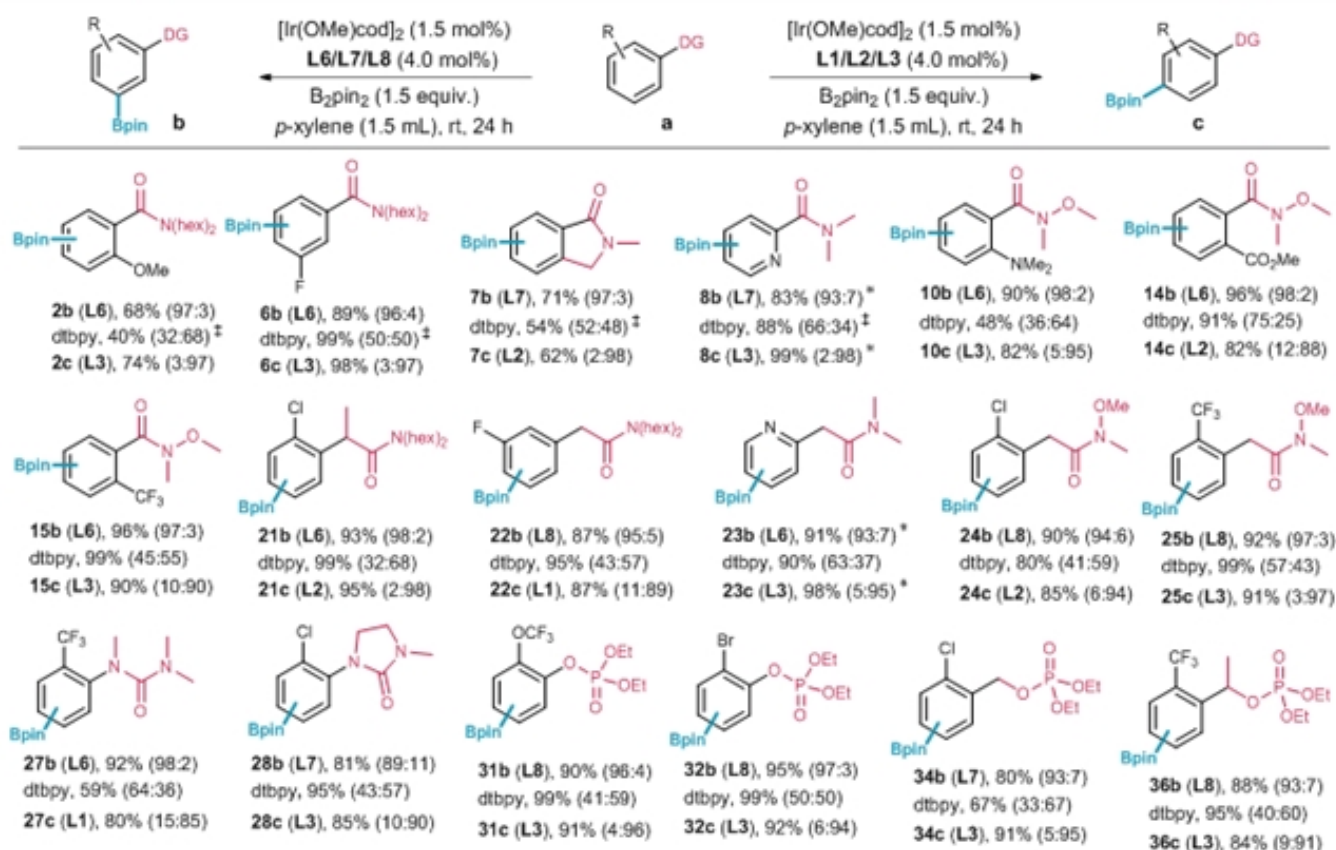


图3：芳烃可调控间位和对位选择性硼化反应代表性的底物范围

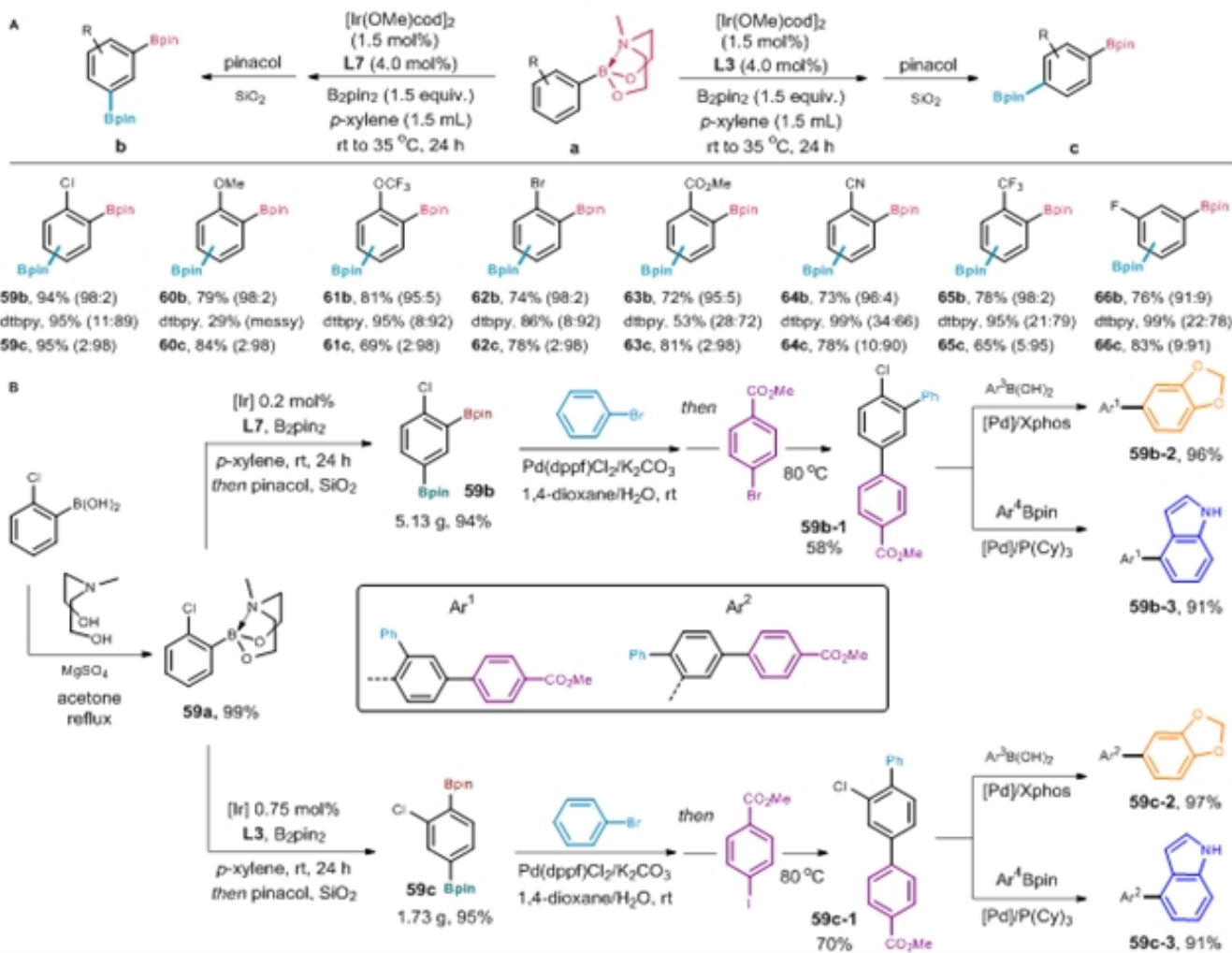


图4：硼酸酯导向的芳烃远程C-H键官能团化及其合成应用

该研究通过计算指导的配体设计，首次实现了可调控的芳烃间位和对位选择性官能化反应。

计算指导的设计策略有助于减少配体设计和开发过程中繁冗的试错过程，大大加速了有机合成中所需新配体的发现。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2022.04.025>

作者：梁勇等 来源：《化学》

更多科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发